

重合結晶化を利用したポリ(*p*-フェニレンピロメリットイミド)針状結晶の調製

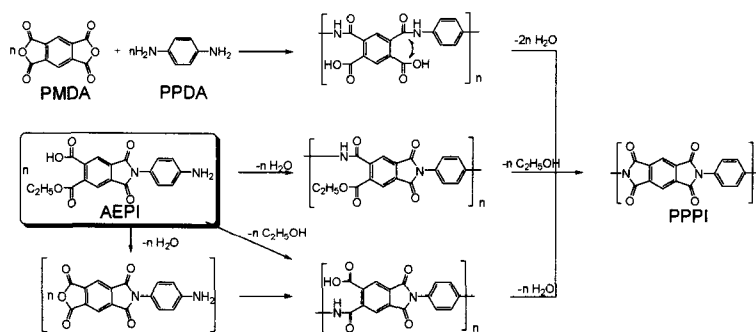
岡大院環境 ○若林完爾、山崎慎一、木村邦生、岡大院自然 内田哲也

【緒言】

ポリ(*p*-フェニレンピロメリットイミド) (PPPI)は剛直直線構造を有し、炭素材料を除いた有機材料の中で最高レベルの熱特性ならびに力学特性を有する高性能高分子である。しかしながら、不溶不融であるため、成型加工性に著しく乏しい。そのため、可溶性のポリアミド酸前駆体を成形し、脱水環化处理によりポリイミドを調製する方法が用いられている。しかし、この合成法では、イミド化時に急速な結晶化が生じるため分子鎖の運動性が凍結されることやポリアミド酸の *m*-位、*p*-位アミド結合のカテネーションによる骨格構造の規則性の欠如といった問題があり、分子鎖配向を含めた合目的な高次構造を制御することが困難である。我々は、これまでに、ピロメリット酸二無水物(PMDA)と *p*-フェニレンジアミン(PPDA)をモノマーとし、重合誘起型オリゴマー結晶化を利用することで、分子鎖が結晶の長軸方向に配向した PPPI の菱形結晶を調製できることを報告している^[1]。この菱形結晶は、環化したイミド結合を多く含むオリゴマーの析出結晶化により形成していることが分かっており、生成物の高次構造は析出するオリゴマーのイミド化率や末端基構造に大きく影響する^[1-3]。そこで、本研究では、イミド結合を内包した自己縮合型モノマーである *N*-(4'-アミノフェニル)-4-カルボキシ-5-エトキシカルボニルフタルイミド (AEPI)をモノマーとし、重合結晶化を利用した PPPI の高次構造形成について検討した(Scheme)。

【実験】

モノマー合成ならびに
重合 ピロメリット酸
二無水物と *p*-ニトロア
ニリンを出発原料とし
て AEPI を合成した。重
合管にジベンジルトル
エン混合物 (Barrel
Therm 400、松村石油(株
製)を入れ、窒素雰囲気



Scheme Synthesis of PPPI

下で 330℃まで昇温した。濃度が 0.1-0.5%となるように AEPI を添加し、直ちに攪拌して溶

Preparation of Needle-like Crystal of Poly(*p*-phenylene pyromellitimide) by Using Reaction-induced Crystallization of Oligomers

Kanji WAKABAYASHI¹, Tetsuya UCHIDA², Shinichi YAMAZAKI¹, and Kunio KIMURA¹
(¹Graduate School of Environmental Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka Okayama 700-8530)

Tel&Fax: +81-86-251-8902, e-mail: polykim@cc.okayama-u.ac.jp

解させた後、静置下で 6 時間重合した。析出した生成物は、ろ過により回収した。比較のため、既報^[1]に従って濃度 0.25% で PMDA と PPDA の重合も行った。それぞれのモノマーから得られた PPPI を PPPI(AEPI)ならびに PPPI(PMDA/PPDA)と表記する。

生成物の分析 生成物の構造は IR 測定により調べた。形態ならびに結晶性の評価は、それぞれ走査型電子顕微鏡ならびに広角 X 線回折測定により行った。オリゴマーの構造は、MALDI-TOF MS 測定により調べた。

【結果・考察】

はじめに、重合濃度 0.25% で重合を行った。モノマーを添加した後、溶液は白濁し、6 時間後には淡黄色の析出物が得られた。PPPI(PMDA/PPDA)の収率は 50% であり、PPPI(AEPI)は 73% であった。AEPI は自己縮合型モノマーであるため、等モル性が確保され、高い収率を示したと考えられる。IR 測定の結果、イミド結合の C=O 伸縮振動ならびに C-N 伸縮振動に由来する吸収が現れ、末端基やアミド酸に由来する吸収が見られなかったことから、PPPI が生成していることがわかった。PPPI(PMDA/PPDA)は、表面に突起を有した約 1-2 μm の金平糖状微粒子であった(Figure 1(a))。一方、PPPI(AEPI)の形態は大きく異なり、中心から放射状に成長した針状結晶が生成した(Figure (b))。針状結晶の平均サイズは、幅 110 nm、中心からの長さは 710 nm であった。濃度 0.1% ならびに 0.5% で重合を行ったところ、幅に変化はみられず、長さがそれぞれ 640 nm と 720 nm となり、高濃度では長い針状結晶を生成しやすいことがわかった。広角 X 線回折測定を行ったところ、PPPI(AEPI)針状結晶は、非晶部に由来するハローが殆ど検出されず、鋭い回折ピークを示した(Figure 2)。このことから、PPPI 針状結晶は非常に高い結晶性を有していることがわかった。これらの回折ピークは、報告されている格子定数^[4]を用いて指数付けすることができた。

結晶化に与るオリゴマーの構造を調べるために、重合初期に溶液中に溶解しているオリゴマーを回収し、MALDI-TOF MS

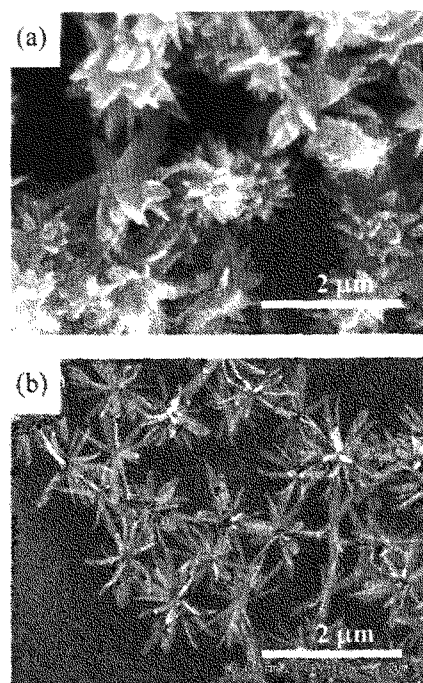


Figure 1 Morphologies of (a) PPPI(PMDA/PPDA) and (b) PPPI(AEPI)

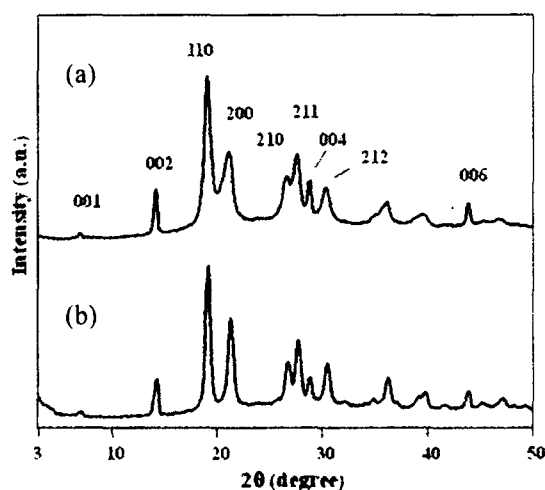


Figure 2 WAXS intensity profiles of (a) PPPI(PMDA/PPDA) and (b) PPPI(AEPI)

測定を行った。Figure 3 で検出されたピークを帰属した結果を Table に示した。主に、末端基がアミノ基と酸無水物である 4 量体までのイミドオリゴマーが検出された。このことから、およそ 5 量体以上のイミドオリゴマーが結晶化し、結晶内で固相重合を行いながら PPPI の針状結晶を形成していることが推察された。AEPI をモノマーに用いることで、PMDA と PPDA の重合系で考えられるオリゴマーのアミド酸 (或いはアミド酸エステル) 構造に由来する *p*-位、*m*-位結合のカテナーションによる構造不整や、官能基間の等モル性の崩れによる末端基構造の不整合性などの影響が解消されたため、晶癖の明確な高結晶性の PPPI 結晶が生成したと考えられる。窒素気流下における PPPI 針状結晶の 10% 重量減少温度はおよそ 600°C 以上であり、PPPI に特有の高い耐熱性を示した。

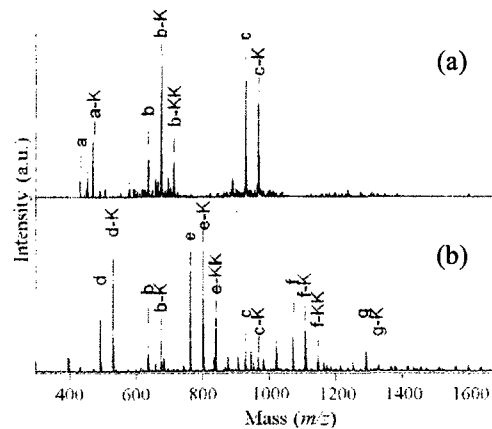


Figure 3 MALDI-TOF Mass spectra of oligomers recovered from solution at the initial stage of polymerization of AEPI. (a) Dithranol and (b) 3-aminoquinoline were used as matrices.

Table Structural assignments of peaks detected in Figure 3

Peak code ^a	Mass (<i>m/z</i>)		Structure	<i>n</i>
	Obs.	Calc.		
a	428.78	430.52		-
b	634.75	636.58		1
c	926.87	926.81		2
d	490.82	490.53		-
e	761.06	761.68		1
f	1069.1	1069.9		2
g	1289.9	1291.9		2

^a Peak codes were shown in Figure 3.

【結論】

AEPI をモノマーとし、重合結晶化を利用することで、高結晶性の PPPI の針状結晶を調製することができた。針状結晶の平均サイズは、幅 100nm、長さ 700nm であった。高いイミド化率を有し、尚且つ、末端基の整合性が確保されているオリゴマーの析出により、針状結晶が生成しやすいことがわかった。

【参考文献】

- [1] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura *Macromolecules* **2007**, *40*, 239
- [2] K. Wakabayashi, S. Kohama, S. Yamazaki, K. Kimura *Macromolecules* **2008**, *41*, 1168
- [3] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 4607
- [4] K. Tashiro, M. Kobayashi, *SEN'I GAKKAISHI* **1986**, *43*, 78